

Preparation of oxidative catalyst, used for dehydrogenating secondary alcohols to ketones

Publication number: DE19757297

Publication date: 1999-06-24

Inventor: HEINEKE DANIEL DR (DE); MEISNER RUPRECHT (DE); HESSE MICHAEL DR (DE)

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:

- international: *B01J23/72; B01J37/02; B01J37/04; C07B61/00; C07C45/00; C07C45/29; C07C49/403; B01J23/72; B01J37/00; C07B61/00; C07C45/00; C07C49/00; (IPC1-7): B01J23/72; C07C45/29; C07C49/403; B01J23/72; B01J101/42*

- european: B01J23/72; B01J37/02B2; C07C45/00D

Application number: DE19971057297 19971222

Priority number(s): DE19971057297 19971222

Also published as:



WO9932224 (A1)

EP1042066 (A1)

US6716789 (B1)

EP1042066 (A0)

EP1042066 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract of DE19757297

Preparation of oxidative catalysts with copper in an oxidative state of above 0 involves treating a support with an aqueous solution containing a copper salt(s) containing an organic, water-soluble polymer co-ordinatively bonded to copper ions and calcining Preparation of oxidative catalysts with copper in an oxidative state of above 0 comprises treating a solid, oxidative support with an aqueous solution containing a copper salt(s), containing an organic, water-soluble polymer co-ordinatively bonded to copper ions, at 0.100 g/l and calcining. Independent claims are included for the prepared catalyst, and a dehydrogenation process for sec. alcohols using the catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 197 57 297 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
B 01 J 23/72
C 07 C 45/29
C 07 C 49/403
// (B 01 J 23/72,
101:42)

21 Aktenzeichen: 197 57 297.9
22 Anmeldetag: 22. 12. 97
43 Offenlegungstag: 24. 6. 99

DE 197 57 297 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE
74 Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

72 Erfinder:
Heineke, Daniel, Dr., 67487 Maikammer, DE;
Meißner, Ruprecht, 67273 Weisenheim, DE; Hesse,
Michael, Dr., 67549 Worms, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung oxidischer Katalysatoren, die Kupfer in einer Oxidationsstufe > 0 enthalten

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von oxidischen Katalysatoren, die Kupfer in einer Oxidationsstufe > 0 enthalten, durch Behandeln eines festen, oxidischen Trägermaterials mit einer wäßrigen Lösung, die wenigstens ein Kupfersalz enthält, und anschließendes Kalzinieren, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung des Kupfersalzes wenigstens ein organisches, wasserlösliches Polymer, welches Kupferionen koordinativ bindet, in einer Konzentration von 0,1 bis 100 g/l enthält. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die durch dieses Verfahren erhältlichen Katalysatoren. Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Dehydrierung sekundärer Alkohole zu Ketonen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren, insbesondere zur Dehydrierung von Cyclohexanol.

DE 197 57 297 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von oxidischen Katalysatoren, die Kupfer in einer Oxidationsstufe > 0 enthalten, durch Behandeln eines festen, oxidischen Trägermaterials mit einer wäßrigen Kupfersalzlösung und anschließendes Kalzinieren. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die nach diesem Verfahren erhältlichen Katalysatoren sowie deren Verwendung zur Dehydrierung von sekundären Alkoholen zu den Ketonen, insbesondere zur Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon.

Die katalytische Dehydrierung von sekundären Alkoholen spielt bei der großtechnischen Herstellung von Ketonen, beispielsweise bei der Herstellung von Cyclohexanon aus Cyclohexanol, eine wichtige Rolle (siehe z. B. K. Weissmehl, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim, 1994, S. 274). Diese Verfahren sind, sieht man von der erfindungsgemäßen Ausführungsform ab, in zahlreichen Varianten bekannt und es bedarf daher lediglich der prinzipiellen Erläuterung. Üblicherweise wird in den Verfahren das Alkanol bzw. ein Alkanol/Keton-Gemisch an einen kupferhaltigen Kontakt bei erhöhter Temperatur, in der Regel oberhalb 200°C , geführt. Hierbei ist prinzipiell zu berücksichtigen, daß die katalytische Dehydrierung von Alkoholen zu Ketonen reversibel ist und die Lage des Gleichgewichts sich mit abnehmender Temperatur zu Gunsten der Edukte verschiebt. Ferner ist die Gleichgewichtseinstellung bei niedriger Temperatur verlangsamt, so daß in der Regel nur niedrige Umsätze erzielt werden können. Führt man hingegen das Verfahren bei erhöhter Temperatur, z. B. oberhalb 400°C , durch, werden geringere Wertproduktselektivitäten erreicht, da bei diesen Temperaturen zum Teil erhebliche Nebenreaktionen, z. B. Dehydratisierung der Alkohole oder Dimerisierung der gebildeten Ketone, stattfinden.

Für die Dehydrierung von Alkanolen bei Temperaturen unterhalb 400°C werden häufig Katalysatoren eingesetzt, die Kupfer als Aktivkomponente auf einem festen, meist oxidischen Träger enthalten. Der Kupfergehalt derartiger Katalysatoren kann bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, betragen. Typische Trägermaterialien oxidischer Natur sind keramische Oxide wie Siliziumdioxid, z. B. Kieselsäure, Silikate, Alumosilikate, Aluminiumoxid, Zirkondioxid und Titandioxid, ferner Zeolite und Bimsstein. Neben Kupfer als Aktivkomponente enthalten die Katalysatoren des Standes der Technik häufig in geringer Menge Alkalimetalle als Promotoren.

Aus der GB-A-1081491 ist $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, aus der SU-A 465 217 $\text{Cu}/\text{Li}/\text{SiO}_2$ und aus der SU-A 522853 $\text{Cu}/\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zur nichtoxidativen Dehydrierung von Cyclohexanol bekannt. Die betreffenden Kupferkatalysatoren werden meist so hergestellt, daß die Kupfer-Aktivkomponente entweder auf einen vorgefertigten Träger durch Fällung eines Kupfer-Salzes oder durch Tränkung mit einer geeigneten Kupfer-Salz-Lösung aufgebracht wird oder die Komponenten, aus denen der Katalysator zusammengesetzt ist, gemeinsam gefällt werden.

Chang et al. (Appl. Catal. A 103 (1994), S. 233-42) beschreiben Kupfer-Katalysatoren für die Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon, die durch reduktive Fällung des Kupfers auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Träger erhältlich sind. Die reduktive Fällung hat den Nachteil, daß in der Regel der Träger zunächst mit einem Edelmetall wie Platin, Rhodium, Iridium, Gold oder Palladium geimpft werden muß, um eine gleichmäßige Abscheidung des Kupfers auf dem Träger zu erreichen. Hierdurch entstehen zusätzliche Kosten. Zudem handelt es sich bei dem von Chang et al. beschriebenen Katalysatoren um schlecht tablettierbare Pulver, die nur bedingt eine Verarbeitung zu Formkörpern wie Tabletten erlauben. Für eine großtechnische Anwendung kommen daher diese Katalysatoren nicht in Frage.

Ferner werden von Chung et al. (Appl. Catal. A 115 (1994), S. 29-44) Kupfer-Katalysatoren beschrieben, die durch Alkali-Fällung von Kupfer aus einer wäßrigen Kupfer-Salz-Lösung auf einen Siliziumdioxid-Träger erhältlich sind. Die nach dem dort beschriebenen Verfahren erhältlichen Katalysatoren zeichnen sich zwar durch eine vergleichsweise hohe Selektivität aus, ihre Aktivität ist jedoch für die gewünschten Anwendungen zu gering.

Darüberhinaus verringert sich bei den Katalysatoren des Standes der Technik mit zunehmender Standzeit die Aktivität. Dies hat zur Folge, daß bei längerer Betriebsdauer die Betriebstemperatur des Reaktors ständig angehoben werden muß und damit ein Selektivitätsverlust eintritt. Zudem beschleunigt die Temperaturerhöhung die Desaktivierung des Katalysators.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zu Grunde, einen Katalysator für die nichtoxidative Dehydrierung von sekundären Alkoholen zu den entsprechenden Ketonen bereitzustellen, der eine hohe Aktivität bei gleichzeitig hoher Selektivität aufweist. Zudem sollte der Katalysator bei längerer Betriebsdauer seine Aktivität nicht verlieren. Ferner sollte der Katalysator kostengünstig erhältlich sein und vorteilhafte mechanische Eigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe konnte durch Katalysatoren gelöst werden, die durch Behandeln eines festen, oxidischen Trägermaterials mit wäßrigen Kupfer-Salz-Lösungen, die wenigstens ein organisches, wasserlösliches Polymer, welches Kupferionen koordinativ bindet, enthält, und anschließendes Kalzinieren erhältlich sind.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von oxidischen Katalysatoren, die Kupfer in einer Oxidationsstufe > 0 enthalten, durch Behandeln eines festen, oxidischen Trägermaterials mit einer wäßrigen Lösung, die wenigstens ein Kupfersalz enthält, und anschließendes Kalzinieren, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung des Kupfersalzes wenigstens ein organisches, wasserlösliches Polymer, welches Kupferionen koordinativ bindet, in einer Konzentration von 0,1 bis 100 g/l enthält. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die durch dieses Verfahren erhältlichen Katalysatoren.

Erfindungsgemäß geeignete wasserlösliche Polymere, die Kupferionen koordinativ binden, weisen entweder Carboxylatgruppen auf, oder sie weisen Aminogruppen und/oder Carboxamidgruppen auf. Carboxylatgruppen enthaltende Polymere sind üblicherweise Homo- oder Copolymere ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z. B. Homo- und Copolymere der Acrylsäure, der Methacrylsäure, der Crotonsäure, der Maleinsäure, der Fumarsäure und der Itaconsäure. In der Regel sind die erfindungsgemäß geeigneten, Carboxylatgruppen enthaltenden Polymere, zu wenigstens 50 mol.-%, bezogen auf die Gesamtzahl der sie konstituierenden Monomere, aus den vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren aufgebaut.

Geeignete Comonomere sind insbesondere Monomere mit erhöhter Wasserlöslichkeit (d. h. > 60 g/l bei 25°C), z. B. die Amide der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, N-Vinylactame, und die Hydroxyalkylester der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren. Bevorzugte Carboxylatgruppen enthaltende Polymere sind

Homo- und Copolymere der Acrylsäure.

Typische Amidgruppen enthaltende Polymere sind die Homo- und Copolymere der Amide monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z. B. Polymere des Acrylamids und/oder des Methacrylamids. In der Regel enthalten derartige Polymere wenigstens 50 mol-% Amidgruppen enthaltende Monomere einpolymerisiert. Geeignete Comonomere sind die vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder N-Vinyllactame. Eine weitere Klasse Amidgruppen enthaltender Polymere enthalten wenigstens 50 Mol-% N-Vinyllactame wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylpiperidon einpolymerisiert. Geeignete Comonomere für N-Vinyllactame sind die vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, deren Amide, deren Hydroxyalkylester, Vinylacetat, Vinylpropionat und Stickstoff enthaltende, vinylsubstituierte Heterocyclen wie Vinylpyridine und Vinylimidazol.

Aminogruppen enthaltende Polymere umfassen sowohl Homo- und Copolymere von Aminogruppen enthaltenden Monomeren als auch solche Polymere, die durch polymeranaloge Umwandlung funktioneller Gruppen in Aminofunktionen erhältlich sind. Beispiele für die erstgenannten Monomere sind Homo- und Copolymere von Aminoalkylacrylaten und -methacrylaten wie N,N-Dimethylaminoethylacrylat und -methacrylat, von Vinylpyridinen und von Vinylimidazolen. Geeignete Comonomere für die Aminogruppen aufweisenden Monomere sind beispielsweise die Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, die N-Vinyllactame und die Stickstoff enthaltenden, vinylsubstituierten Heterocyclen. Polymere, deren Aminogruppen durch polymeranaloge Reaktion funktioneller Gruppen auf dem Polymer erhältlich sind, umfassen die Hydrolyseprodukte von Polymeren auf der Basis von N-Vinylamiden, z. B. die Hydrolyseprodukte von Homo- und Copolymeren des N-Vinylacetamids, sowie die Hydrierungsprodukte von Polymeren auf der Basis ethylenisch ungesättigter Nitrile, z. B. die Hydrierungsprodukte von Homo- und Copolymeren des Acrylnitrils und des Methacrylnitrils.

Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden wasserlöslichen Polymere weisen in der Regel ein gewichtsmittleres Molekulargewicht $M_w > 500$ Dalton und bis 10^6 Dalton auf. Erfindungsgemäß bevorzugte wasserlösliche Polymere weisen ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 1000 bis 100 000, insbesondere im Bereich von 2000 bis 50 000 und besonders bevorzugt im Bereich von 5000 bis 30 000 Dalton auf. Sie sind dem Fachmann hinreichend bekannt und kommerziell erhältlich oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Homo- und Copolymere von N-Vinyllactamen, insbesondere von N-Vinylpyrrolidon. Hierunter bevorzugt sind die Homo- und Copolymere, insbesondere die Homopolymere, mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 100 000, insbesondere im Bereich von 2000 bis 50 000 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 5000 bis 30 000. Homo- und Copolymere von N-Vinyllactamen sind dem Fachmann hinreichend bekannt, beispielsweise aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed, Vol A21, S. 752-756 sowie aus Römpp, Chemielexikon, 9. Aufl., Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1989-1992, S. 3583f. sowie dort zit. Lit. (siehe auch Davidson, Handbook of Water-Soluble Gums and Resins, McGraw-Hill, New York-London 1980, S. 21.1-21.21; Houben-Weyl, E20/2, 1267-1276).

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das Kupfer auf den festen, oxidischen Träger durch Behandeln des Trägers mit einer wäßrigen Lösung, die wenigstens ein Kupfersalz und wenigstens ein wasserlösliches Polymer in der oben angegebenen Menge enthält, aufgebracht. Das Aufbringen erfolgt in einer Weise, daß sich das Kupfer auf dem festen oxidischen Träger abscheidet, wobei die Oxidationsstufe des abgeschiedenen Kupfers > 0 ist.

Die erfindungsgemäße Behandlung des festen oxidischen Trägers mit der wäßrigen Kupfer-Salz-Lösung kann grundsätzlich auf zwei unterschiedliche Weisen erfolgen. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung imprägniert man den festen, oxidischen Träger mit der wäßrigen Kupfer-Salz-Lösung, die das wasserlösliche Polymer enthält, trocknet und wiederholt gegebenenfalls diesen Vorgang, bis der gewünschte Kupfergehalt erreicht ist. Das Imprägnieren kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß man den festen, oxidischen Träger mit der wäßrigen Kupfer-Salz-Lösung im Wirbelbett besprüht. Geeignete Apparaturen sind beispielsweise Dragierkessel oder Wirbelschichtgranulatoren. Weiterhin kann man den festen, oxidischen Träger imprägnieren, indem man ihn in einer wäßrigen Lösung des Kupfer-Salzes und des wasserlöslichen Polymers suspendiert, filtriert und trocknet (s. u.), gegebenenfalls diese Vorgehensweise wiederholt, bis der gewünschte Gehalt an Kupfer erreicht ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Kupfer durch Ausfällen des Kupfers auf den festen, oxidischen Träger mittels eines Fällungsmittels aufgebracht. Hierbei geht man in der Regel so vor, daß man den festen oxidischen Träger in einer wäßrigen Lösung, die wenigstens ein Kupfer-Salz und wenigstens ein wasserlösliches Polymer enthält, suspendiert und anschließend ein Fällungsmittel zusetzt. Selbstverständlich können das Kupfer-Salz als auch das wasserlösliche Polymer in gelöster Form oder als Feststoffe zu einer wäßrigen Suspension des festen, oxidischen Trägers gegeben werden. Erfindungswesentlich ist, daß das Polymer und das Kupfer-Salz vor der Zugabe des Fällungsmittels in der wäßrigen Dispersion des Trägers in gelöster Form zugegen sind. Im Anschluß an die Fällung wird der hierbei erhaltene Feststoff (Trägermaterial mit ausgefallter Kupferverbindung) abfiltriert und getrocknet. Gegebenenfalls wird der so erhaltene Feststoff vor der Trocknung mit Wasser oder mit einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel zur Entfernung von überschüssigem Fällungsmittel gewaschen. Die Trocknung erfolgt in der Regel bei Temperaturen oberhalb 100°C bei Normaldruck. Sie kann auch bei reduziertem Druck und gegebenenfalls niedriger Temperatur erfolgen. Die Trocknungsdauer beträgt in der Regel 1 bis 48 h. Die Trocknungstemperatur wird in der Regel 200°C nicht überschreiten.

Geeignete Fällungsmittel sind wäßrige Lösungen von wasserlöslichen Salzen, die Phosphat-, Sulfid-, Carbonat-, Oxalat- oder Hydroxid-Ionen in einer für die Fällung hinreichenden Konzentration enthalten. Durch Zugabe des Fällungsmittels wird das Kupfer als schwerlösliches Salz auf dem festen, oxidischen Träger abgeschieden. Im Unterschied zur stromlosen Verkupferung liegt hier das Kupfer in einer Oxidationsstufe > 0 vor. Typische Fällungsmittel sind die Alkalimetallsalze der vorgenannten Anionen, insbesondere die Natrium- und Kalium-Salze. Sulfidionen können auch in Form von Schwefelwasserstoff eingesetzt werden.

Bevorzugte Fällungsmittel sind wäßrige Lösungen von wasserlöslichen Carbonaten und von Hydroxiden, beispielsweise wäßrige Lösungen von Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid. Ganz besonders bevorzugt werden als Fällungsmittel wäßrige Lösungen des Natriumcarbonats oder des Kaliumcarbonats eingesetzt.

Die Fällung kann sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Vorzugsweise führt man die Fällung bei Temperaturen oberhalb 50°C durch, insbesondere wenn man als Fällungsmittel Carbonat oder Hydroxid einsetzt. Vorzugsweise wird man das Fällungsmittel nicht auf einmal, sondern über einen längeren Zeitraum, vorzugsweise innerhalb 0,5 bis 10 h, insbesondere innerhalb 1 bis 5 h zugeben.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kommen in der Regel oxidische Trägermaterialien zur Anwendung, die ausgewählt sind unter keramischen Oxiden wie Siliziumdioxid, z. B. Kieselsäuren und Kieselgelen, Silikaten, Aluminosilikaten, Aluminiumoxid, insbesondere α -Aluminiumoxid, Zirkondioxid und Titandioxid oder Mischungen der vorgenannten Oxide, ferner Zeolithen und Bimsstein. Erfindungsgemäß bevorzugte Trägermaterialien enthalten wenigstens 80 Gew.-% Siliziumdioxid, beispielsweise in Form eines Kieselgels oder einer Kieselsäure. Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden oxidischen Trägermaterialien weisen in der Regel eine spezifische BET-Oberfläche (gemessen nach DIN 66131) oberhalb 30 m²/g, vorzugsweise oberhalb 50 m²/g und insbesondere oberhalb 100 m²/g auf. In der Regel wird die BET-Oberfläche 600 m²/g und insbesondere 500 m²/g nicht überschreiten. In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man ein Siliziumdioxid als oxidisches Trägermaterial, das eine BET-Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m²/g aufweist.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten wäßrigen Kupfer-Salz-Lösungen enthalten in der Regel ein wasserlösliches Kupfer-Salz in einer Konzentration von 0,05 bis 5 Mol/l, vorzugsweise 0,1 bis 3 Mol/l (bezogen auf die wäßrige Phase vor Zugabe des Fällungsmittels bzw. auf die für die Imprägnierung verwendete Kupferlösung). Hierbei richtet sich die Konzentration in der Regel nach der Löslichkeit des Kupfer-Salzes oder orientiert sich an Praktikabilitätsgründen. Typische Kupfer-Salze sind Kupfer(II)acetat, Kupfer(II)chlorid, Kupfer(II)sulfat, Kupfer(II)nitrat sowie die entsprechenden Hydrate dieser Salze. Die Konzentration des wasserlöslichen Polymeren in diesen Lösungen liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 100 g/l, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 50 g/l und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 g/l. Das Verhältnis von Kupfer zu Polymer liegt in der Regel im Bereich von 100 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise im Bereich von 50 : 1 bis 1 : 1 und insbesondere 20 : 1 bis 2 : 1 (Gewichtsverhältnis von Kupfer : Polymer).

An die erfindungsgemäße Behandlung des festen, oxidischen Trägermaterials mit der wäßrigen Kupfer-Salz-Lösung schließt sich gegebenenfalls ein Kalzinierungsschritt an. Die Kalzinierung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 250 bis 450°C an Luft oder in einer Inertgasatmosphäre, zweckmäßig in Stickstoff. Die Kalzinierungsdauer beträgt in der Regel 1 bis 24 h.

Das aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Katalysatorpulver wird vorzugsweise, im Allgemeinen unter Zumischung von Tablettierhilfsstoffen, zu Formkörpern wie Tabletten, Strängen, Ringen, Wagenrädern, Sternen, Monolithen, Kugeln, Splitt oder Extrudaten, bevorzugt zu Tabletten, verpreßt. Als Tablettierhilfsstoffe kann man die üblicherweise verwendeten Tablettierhilfsstoffe verwenden. Beispielhaft seien Graphit, Magnesiumstearat, Methylcellulosen (wie Walocel®), Cu-Pulver oder Mischungen davon genannt. Die Herstellung von Formkörpern kann vor oder nach dem Kalziniervorgang erfolgen.

Den Cu-Gehalt des Katalysators (berechnet als metallisches Kupfer) wählt man üblicherweise im Bereich von 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatormasse. Herstellungsbedingt können die erfindungsgemäßen Katalysatoren bis zu 2 Gew.-% Alkalimetalle, insbesondere Natrium oder Kalium enthalten. Die BET-Oberfläche (gemessen nach DIN 66131) des Katalysators liegt in der Regel nicht unter 30 m²/g, bevorzugt im Bereich von 50 bis 600 m²/g, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 500 m²/g. In einer speziellen Ausführungsform beträgt sie 200 bis 400 m²/g. Die mittlere Partikelgröße des auf dem Katalysatorträger erfindungsgemäß abgeschiedenen Kupfersalzes liegt in der Regel unterhalb 20 nm. Die Partikelgröße kann beispielsweise durch Transmissionselektronenmikroskopie oder durch Bestimmung der Größe der kristallinen Bereiche mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD) erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können für die Dehydrierung sekundärer Alkohole zu den entsprechenden Ketonen eingesetzt werden. Bei den sekundären Alkoholen kann es sich sowohl um offenkettige Alkohole handeln als auch um Cycloalkanole. Bevorzugte Edukte für das erfindungsgemäße Verfahren sind Alkanole und Cycloalkanole mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Edukte sind Cycloalkanole wie Cyclopentanol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanole und Cyclododecanol. Ganz besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Katalysatoren für die Dehydrierung von Cyclohexanol.

Als Edukte für die Dehydrierung können sowohl die reinen Alkohole als auch Mischungen von verschiedenen Alkoholen eingesetzt werden. Häufig werden auch Mischungen aus Alkohol und dem Dehydrierungsprodukt eingesetzt. Als Edukt für die Dehydrierung von Cyclohexanol wird im Allgemeinen ein Gemisch aus Cyclohexanol und Cyclohexanon eingesetzt. Selbstverständlich kann man auch reines Cyclohexanol einsetzen. Üblicherweise besteht das einzusetzende Gemisch aus 50 bis 100, vorzugsweise 60 bis 99, insbesondere 96 Gew.-% Cyclohexanol und 50 bis 0, vorzugsweise 40 bis 1, insbesondere 4 Gew.-% Cyclohexanon. Cyclohexanon und Cyclohexanol erhält man üblicherweise durch Oxidation von Cyclohexan und anschließender Aufkonzentrierung des Cyclohexanols durch destillative Entfernung von Cyclohexanon und anderen leichtsiedenden Komponenten.

Die Dehydrierung der sekundären Alkohole zu den Ketonen wird im Allgemeinen in der Gasphase bei Temperaturen von 180 bis 400°C, bevorzugt im Bereich von 200 bis 350°C, besonders bevorzugt im Bereich von 220 bis 260°C durchgeführt. Den Druck wählt man dabei in der Regel im Bereich von 50 kPa bis 5 MPa, insbesondere arbeitet man unter Atmosphärendruck.

In der Regel aktiviert man den Katalysator vor der eigentlichen Reaktion mit Wasserstoff (Formierungsphase). Dabei wird im Allgemeinen so vorgegangen, daß ein mit Inertgas, bevorzugt Stickstoff, verdünnter Wasserstoffstrom bei einer bestimmten Temperatur, vorzugsweise im Bereich von 120 bis 300°C, über den Katalysator gefahren wird. Der Wasserstoffanteil im Reduktionsgas wird dann üblicherweise kontinuierlich erhöht, bis keine signifikante Temperaturveränderung mehr eintritt.

In einer bevorzugten Ausführungsform fährt man das Edukt gasförmig über den Katalysator, wobei die LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) vorzugsweise von 0,1 bis 100 h⁻¹, besonders bevorzugt von 0,1 bis 20 h⁻¹ beträgt. Das Edukt kann mit einem Inertgas wie Stickstoff oder mit Dampf vermischt werden. Das Produkt der Dehydrierung kann wie üb-

DE 197 57 297 A 1

lich (für Cyclohexanon siehe beispielsweise DE-A 1,296,625 und DE-A 1,443,462) aufgearbeitet und weiterverarbeitet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform trennt man aus dem die Reaktionszone verlassenden Reaktionsgemisch den Wasserstoff ab und setzt ihn der die Reaktionszone eintretenden Gasmischung zu. Des weiteren ist es vorteilhaft, das Reaktionsgemisch so lange im Kreis zu fahren, bis der gewünschte Umsatz erreicht ist.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann aufgrund seiner hohen Aktivität bei wesentlich tieferen Temperaturen betrieben werden als großtechnisch eingesetzte Katalysatoren, weist kurze Formierungsphasen, hohe Selektivität und Umsätze nahe des Gleichgewichtes auf. Darüberhinaus tritt eine merkliche Desaktivierung erst nach deutlich längeren als bisher üblichen Zeiträumen bei bekannten Katalysatoren auf.

Der erfindungsgemäße Katalysator zeichnet sich durch eine gute Tablettierbarkeit, ausreichende Härte, hohe Umsätze bei niedrigen Betriebstemperaturen, hohe Selektivitäten zu Cyclohexanol und eine gute Standzeit aus.

Beispiele

I. Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren (Beispiel 1)

271 g Siliciumdioxid mit einer BET-Oberfläche von 270 m²/g wurden in ein Liter entionisiertem Wasser suspendiert. Hierzu gab man 5 g Polyvinylpyrrolidon (PVP der Fa. Merck, Bestellnr. 7443, mittleres Molekulargewicht 25 000 g/mol) und 339 ml einer 2M, wäßrigen Kupfernitratlösung. Man erwärmte die Suspension auf 90°C. Anschließend gab man unter Beibehaltung der Temperatur innerhalb 4 Stunden 3000 ml einer konzentrierten, wäßrigen Natriumcarbonatlösung zu, bis ein konstanter pH-Wert von etwa 9,6 erreicht war. Man kühlte auf Raumtemperatur und filtrierte die hierbei erhaltene, grauschwarze Suspension ab und wusch mit 80 l Wasser nach. Anschließend trocknete man das Pulver 16 Stunden bei 120°C. Danach wurde 2 Stunden bei 300°C kalziniert.

Die Elementaranalyse des so hergestellten Katalysatorpulvers (Atomabsorptionsspektroskopie) ergab einen Kupfergehalt von 15,1 Gew.-% (berechnet als elementares Kupfer) und 1,0 Gew.-% Natrium (ebenfalls berechnet auf elementares Natrium).

Eine Untersuchung des Katalysatorpulvers mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigte, daß die abgeschiedenen Kupferpartikel im Wesentlichen Durchmesser unterhalb 10 nm aufwiesen.

100 g des in Beispiel 1 erhaltenen Katalysatorpulvers wurden mit 3 g Graphit und 1 g Magnesiumstearat zu Tabletten (Durchmesser = 20 mm, 2 mm Stärke) vorkompaktiert. Die Tabletten wurden dann durch ein Sieb mit einer Maschenweite mit 1 mm gedrückt und zu Tabletten (5 mm Durchmesser und 3 mm Stärke) gepreßt. Der Seitendruck der Tabletten betrug 36 ± 4 N. Die Bestimmung des Seitendrucks erfolgte mit einem Gerät der Fa. Frank, Typen-Nr. 81557.

Vergleichsbeispiel 1

133,93 g Kupfer(II)nitrat-trihydrat wurden zusammen mit 200 g Siliciumdioxid (BET-Oberfläche 372 m²/g) in 1500 ml destilliertem Wasser suspendiert. Die Suspension wurde auf 80°C erwärmt. Unter Beibehaltung der Temperatur gab man über einen Zeitraum von 2 Stunden tropfenweise 500 ml einer 0,3 N wäßrigen Kaliumhydroxid-Lösung zu. Anschließend wurden innerhalb 4 Stunden 4200 ml einer 0,3 N wäßrigen Kaliumhydroxid-Lösung zugegeben, bis ein konstanter pH-Wert von etwa 9,5 erreicht wurde. Die Temperatur von 90°C unter Rühren vier Stunden beibehalten. Anschließend filtrierte man den grau-schwarzen Katalysator ab und trocknete 8 Stunden bei 120°C. Danach wurde 5 Stunden bei 300°C kalziniert.

Die Elementaranalyse des so hergestellten Katalysatorpulvers (Atomabsorptionsspektroskopie) ergab einen Kupfergehalt von 14,3 Gew.-% (berechnet als elementares Kupfer) und 3,3 Gew.-% Kalium (ebenfalls berechnet auf elementares Kalium).

Eine Untersuchung des Katalysatorpulvers mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigte, daß die abgeschiedenen Kupferpartikel im Wesentlichen Durchmesser bis zu 150 nm aufwiesen.

Das so erhaltene Katalysatorpulver wurde zusammen mit 1,5 g Graphit in der oben beschriebenen Weise zu Tabletten mit der Stärke 5 × 4 mm verpreßt. Die Seitendruckfestigkeit der Tabletten lag bei 60 ± 8 N.

II. Katalysatortest

Die Katalysatortests wurden in einem Rohrreaktor mit 5 cm Durchmesser und 60 cm Länge durchgeführt. Es wurden jeweils 200 ml des Katalysators aus I eingebaut und vor der Reaktion mit Wasserstoff aktiviert. Der Katalysator wurde vor der Beaufschlagung mit dem Edukt bei 120°C mit 150 l N₂/h und 1,5 l H₂/h aktiviert. Wenn die Temperatur um mehr als 10°C anstieg, wurde der Wasserstoffstrom gestoppt. Die Temperatur wurde dann schrittweise um 20°C bis auf 200°C angehoben, die Wasserstoffmenge wurde konstant gehalten. Bei 200°C wurde der Katalysator dann mit 150 l N₂/h und 7,5 l H₂/h aktiviert. Nach der Aktivierung wurde der Katalysator mit dem Anol/Anolon-Gemisch (96% Cyclohexanol, 4% Cyclohexanon) beaufschlagt, wobei die LHSV etwa 0,7 h⁻¹ betrug. Die Reaktorausträge wurden nach verschiedenen Zeiten gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

DE 197 57 297 A 1

Tabelle 1

Katalysator	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
Beispiel 1	217	34	49	99,4
	221	106	47	99,6
	234	322	48	99,4
	235	466	50	99,9
	235	562	51	99,9
Vergleichs- beispiel 1	224	34	7	99,4
	236	58	12	99,5
	237	106	10	99,4
	237	226	10	99,5
	236	346	9	99,3

Der erfindungsgemäße Katalysator zeigt bereits bei > 220°C einen Umsatz nahe des Gleichgewichtes bei gleichzeitig sehr hoher Selektivität > 99%. Bei dieser Temperatur findet nur eine sehr langsame Desaktivierung des Katalysators, die sich in einer geringen Temperaturerhöhung zur Erhaltung des Umsatzes ausdrückt, statt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von oxidischen Katalysatoren, die Kupfer in einer Oxidationsstufe > 0 enthalten, durch Behandeln eines festen, oxidischen Trägermaterials mit einer wäßrigen Lösung, die wenigstens ein Kupfersalz enthält, und anschließendes Kalzinieren, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Lösung des Kupfersalzes wenigstens ein organisches, wasserlösliches Polymer, welches Kupferionen koordinativ bindet, in einer Konzentration von 0,1 bis 100 g/l enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Homo- oder Copolymer des N-Vinylpyrrolidons ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kupfer durch Fällung aus der wäßrigen Lösung mittels eines Fällungsmittels auf das feste, oxidische Trägermaterial aufgebracht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällung bei einer Temperatur oberhalb 50°C durchführt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidische Trägermaterial eine BET-Oberfläche > 50 m²/g (gemessen nach DIN 66131) aufweist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidische Trägermaterial wenigstens 70 Gew.-% SiO₂, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägermaterials enthält.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kupfer in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, auf das Trägermaterial aufbringt.
8. Katalysator erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.
9. Verfahren für die Dehydrierung von sekundären Alkoholen zu den entsprechenden Ketonen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dehydrierung an einem Katalysator gemäß Anspruch 8 durchführt.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der sekundäre Alkohol Cyclohexanol ist.